

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-157347

(43)公開日 平成9年(1997)6月17日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/60	N E L		C 0 8 G 18/60	N E L
69/44	N S R		69/44	N S R

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平7-321620

(22)出願日 平成7年(1995)12月11日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 米澤 光治

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(72)発明者 仁木 章博

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(72)発明者 森田 健晴

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 ポリエステルアミド樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 ブロック性を低下させることなく高分子量化が可能であり、耐熱性、成形加工性に優れ、特に、柔軟性、機械的特性に優れたポリエステルアミド樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ジカルボン酸、ジオール、及び、ポリアミドからなり、上記ポリアミドの含有量が、3～90重量%であり、極限粘度が、0.1～0.5 dL/gであるポリエステルアミド(A)、分子中に、カルボキシル基、アミノ基、及び、水酸基からなる群より選択された1種又は2種以上の官能基を少なくとも2つ有し、ガラス転移温度が-150～0℃であり、極限粘度が、0.1～0.5 dL/gである重合体(B)、並びに、上記ポリエステルアミド(A)及び上記重合体(B)の合計100重量部に対して1～30重量部のジイソシアネート(C)からなり、ポリアミドの含有量が、3～30重量%であるポリエステルアミド樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステルアミド(A)、重合体

(B)、並びに、前記ポリエステルアミド(A)及び前記重合体(B)の合計100重量部に対して1〜30重量部のジイソシアネート(C)からなり、ポリアミドの含有量が、3〜30重量%であるポリエステルアミド樹脂組成物であって、前記ポリエステルアミド(A)は、下記一般式(1)で表されるジカルボン酸のうち少なくとも1種、下記一般式(2)で表されるジオールのうち少なくとも2種、及び、還元粘度(1g/dL 98%硫酸溶液、20℃)が0.5〜7dL/gであるポリアミドからなるか、又は、下記一般式(1)で表されるジカルボン酸のうち少なくとも2種、下記一般式(2)で表されるジオールのうち少なくとも1種、及び、還元粘度(1g/dL 98%硫酸溶液、20℃)が0.5〜7dL/gであるポリアミドからなり、前記ポリアミドの含有量が、3〜90重量%であり、極限粘度(ウペローデ粘度管、オルトクロロフェノール溶液中、30℃)が、0.1〜0.5dL/gであり、前記重合体(B)は、分子中に、カルボキシル基、アミノ基、及び、水酸基からなる群より選択された1種又は2種以上の官能基を少なくとも2つ有し、ガラス転移温度が−150〜0℃であり、極限粘度(ウペローデ粘度管、オルトクロロフェノール溶液中、30℃)が、0.1〜0.5dL/gであることを特徴とするポリエステルアミド樹脂組成物。

$$\text{HOOC-R}^1-\text{COOH} \quad (1)$$

(式中、 R^1 は、炭素数2〜8のアルキレン基を示す)

$\text{HO-R}^2-\text{OH} \quad (2)$

(式中、 R^2 は、炭素数2〜6のアルキレン基を示す)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機械的特性、柔軟性、耐熱性、成形加工性に優れたポリエステルアミド樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車等の製造分野を含む各種工業等の分野においては、耐油性、耐薬品性、可撓性、柔軟性等に優れた素材の必要性が高い。特に耐油性、耐ガソリン性に優れたホース、チューブ用素材等に対する要望が強い。このような用途には、従来、NBR等の加硫ゴム、可塑化ナイロン等が使用されている。

【0003】しかし、近年、環境問題が重要視されてきたので、素材のリサイクル化への要望が高まり、リサイクルができない素材の使用が忌避されるようになった。その結果、加硫ゴム等の使用が制限を受けるようになってきた。また、加硫ゴムはその製造過程においても環境問題上不利な点が多い。

【0004】一方、可塑化ナイロンは、例えば、特開昭60-173047号公報に開示されているように、ナイロンに柔軟性を付与した素材であるが、可塑剤との親

和性の強い溶媒中での可塑剤の抽出により物性が変化するおそれがある。また、ナイロンの可塑化には一定の限界があり、要求されている柔軟性に充分対応できない欠点がある。更に、ガラス転移温度が高いため、低温衝撃性、低温での伸び等の低温特性が不十分である。

【0005】上記欠点を補う柔軟なナイロン系素材として、ポリエーテルアミドやポリエステルアミドが提案されている。このうち、ポリエーテルアミドについては、例えば、特開昭61-247732号公報には、ポリエーテルアミドを、分子量800〜5000のポリエーテルセグメント存在下でカプロラクタムの重合により製造する方法が開示されている。しかしながら、この方法による場合、ポリエーテルセグメントがかなりの割合で導入されているので、ナイロンが本来有する耐薬品性が低下し、耐薬品性を必須とする用途には使用できない。また、耐熱劣化性が低く、150℃での連続使用に耐えることができない。

【0006】一方、ポリエステルアミドは、耐薬品性に優れ、可塑化ナイロンよりも柔軟である特性を有し、なかでも、ジカルボン酸とジオールから得られるポリエステル部分をソフトセグメントとして有するものが好ましい。

【0007】このようなポリエステルアミドの製造方法として、例えば、特公昭61-36858号公報には、飽和二量体脂肪酸、ジオール及びジアミンを混合して同時に反応させる方法が開示されている。しかし、この方法は、飽和二量体脂肪酸を使用する必要があること、及び、反応時間が長いこと等の欠点を有している。また、特公昭46-2268号公報には、2, 2-ジメチルー1, 3-アロバンジオール及び脂肪族ジカルボン酸から形成されるポリエステルとポリアミドとからポリエステルアミドコポリマーを製造する方法が開示されている。しかし、この方法では、高分子量のポリエステルアミドを得ようとする場合、重合に長時間を要し、ブロック性が低下するので、機械的性質に劣るものしか得ることができない。

【0008】

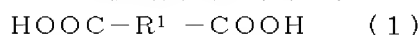
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、ブロック性を低下させることなく高分子量化が可能であり、耐熱性、成形加工性に優れ、特に、柔軟性、機械的特性に優れたポリエステルアミド樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0009】

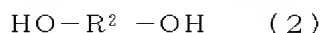
【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、ポリエステルアミド(A)、重合体(B)、並びに、前記ポリエステルアミド(A)及び前記重合体(B)の合計100重量部に対して1〜30重量部のジイソシアネート(C)からなり、ポリアミドの含有量が、3〜30重量%であるポリエステルアミド樹脂組成物であって、前記ポリエステルアミド(A)は、下記一般式(1)で表さ

3

れるジカルボン酸のうち少なくとも1種、下記一般式(2)で表されるジオールのうち少なくとも2種、及び、還元粘度(1g/dL 98%硫酸溶液、20℃)が0.5~7dL/gであるポリアミドからなるか、又は、下記一般式(1)で表されるジカルボン酸のうち少なくとも2種、下記一般式(2)で表されるジオールのうち少なくとも1種、及び、還元粘度(1g/dL 98%硫酸溶液、20℃)が0.5~7dL/gであるポリアミドからなり、前記ポリアミドの含有量が、3~90重量%であり、極限粘度(ウペローデ粘度管、オルトクロロフェノール溶液中、30℃)が、0.1~0.5dL/gであり、前記重合体(B)は、分子中に、カルボキシル基、アミノ基、及び、水酸基からなる群より選択された1種又は2種以上の官能基を少なくとも2つ有し、ガラス転移温度が-150~0℃であり、極限粘度(ウペローデ粘度管、オルトクロロフェノール溶液中、30℃)が、0.1~0.5dL/gであるポリエステルアミド樹脂組成物に存する。



(式中、 R^1 は、炭素数2~8のアルキレン基を示す)



(式中、 R^2 は、炭素数2~6のアルキレン基を示す)

【0010】本発明のポリエステルアミド樹脂組成物は、ポリエステルアミド(A)、重合体(B)、及び、ジイソシアネート(C)からなる。本発明の第1の成分である上記ポリエステルアミド(A)は、上記一般式(1)で表されるジカルボン酸、上記一般式(2)で表されるジオール、及び、ポリアミドからなる。

【0011】上記一般式(1)で表されるジカルボン酸としては特に限定されず、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられる。本発明においては、ジカルボン酸成分として、生成するポリエステルアミド樹脂組成物から得られる成形体の物性を損なわない範囲で、ダイマー酸等のその他の各種ジカルボン酸を適宜使用することができる。

【0012】上記一般式(2)で表されるジオールとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール等が挙げられる。なかでも、1,2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール等の分岐を有するジオールが、生成するポリエステルアミド樹脂組成物の柔軟性を向上させるので好ましい。

【0013】本発明においては、上記一般式(1)で表されるジカルボン酸のうち少なくとも1種及び上記一般式(2)で表されるジオールのうち少なくとも2種を使用するか、又は、上記一般式(1)で表されるジカルボン酸のうち少なくとも2種及び上記一般式(2)で表さ

4

れるジオールのうち少なくとも1種を使用する。上記ポリエステルアミド(A)においては、上記一般式(1)で表されるジカルボン酸及び上記一般式(2)で表されるジオールを一種づつしか用いないと、ポリエステル成分の凝集性が高くなり、柔軟性が低下するため、上記一般式(1)で表されるジカルボン酸及び上記一般式(2)で表されるジオールのうち少なくとも一方を少なくとも2種以上用いる。

【0014】上記一般式(1)で表されるジカルボン酸と上記一般式(2)で表されるジオールにおいて、2種以上用いられるものについて、その2種以上のうちの少なくとも一つは、上記一般式(1)で表されるジカルボン酸成分全体又は上記一般式(2)で表されるジオール成分全体に対する割合が、30~70重量%であることが好ましい。30重量%未満であっても、70重量%を超えても、上記ポリエステルアミド(A)の結晶性がやや高くなり、その結果、上記ポリエステルアミド(A)を構成成分として生成するポリエステルアミド樹脂組成物の硬度がやや硬くなり、ゴム弾性の劣ったものとなる。

【0015】上記ポリエステルアミド(A)においては、上記一般式(1)で表されるジカルボン酸1モルに対して、上記一般式(2)で表されるジオール1.2~3モル仕込むのが好ましい。1.2モル未満であると、エステル化反応が効率よく進行せず、3モルを超えると、過剰のジオール成分を用いることからコスト面で不利であり、また、過剰なジオールによりポリアミドの切断反応が起こりやすくなるのでブロック性の低下が起こり、生成するポリエステルアミド樹脂組成物の耐熱性が低下する。

【0016】上記ポリエステルアミド(A)に使用される上記ポリアミドは、ポリマー主鎖にアミド結合を有するものであって、加熱溶融できるものである。上記ポリアミドとしては特に限定されず、例えば、4-ナイロン、6-ナイロン、6,6-ナロン、11-ナイロン、12-ナイロン、6,10-ナイロン、6,12-ナイロン等の脂肪族ナイロン；イソフタル酸、テレフタル酸、メタキシリレンジアミン、2,2-ビス(パラミノシクロヘキシル)プロパン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン等の芳香族、脂環族、側鎖置換脂肪族モノマーを重縮合したポリアミド等が挙げられる。

【0017】上記ポリアミドの還元粘度は、1g/dL 98%硫酸溶液、20℃において、0.5~7dL/gである。還元粘度が0.5dL/g未満であると、生成するポリエステルアミド樹脂組成物の高温での機械的強度が不足し、7dL/gを超えると、上記ポリアミドのポリエステル構成成分に対する溶解性が低下するために合成が困難となるので、上記範囲に限定される。好まし

くは1.8~7である。

【0018】上記ポリアミドは、トルエン/イソオクタン=1/1(重量比)混合溶媒に対する膨潤度が、重量変化率で、5.0%以下のものが好ましい。上記ポリアミドは、分子量1000~60000のものが好ましい。より好ましくは2000~50000のものである。

【0019】上記ポリエステルアミド(A)のポリアミド含有量は、3~90重量%である。3重量%未満であると、得られる樹脂組成物の機械的強度、特に高温物性が低下し、90重量%を超えると、ポリエステルアミド(A)の重合反応の際、ナイロンの溶解性が低下するので、上記範囲に限定される。好ましくは5~80重量%である。

【0020】上記ポリエステルアミド(A)の極限粘度は、ウペローデ粘度管、オルトクロロフェノール溶液中、30℃において、0.1~0.5dL/gである。0.1dL/g未満であると、高分子量のポリエステルアミド樹脂組成物を得るために必要なジイソシアネート量が多くなり、生成するポリエステルアミド樹脂組成物の硬度が高くなるので、ゴム弾性が劣ったものとなり、0.5dL/gを超えると、ジイソシアネートとの反応性が劣るために定量的に鎖延長反応を進めることが困難であり、同時におこる架橋反応を抑制することができず、生成するポリエステルアミド樹脂組成物は流動性の劣ったものとなるので、上記範囲に限定される。好ましくは0.15~0.35dL/gである。

【0021】上記ポリエステルアミド(A)は、公知の方法等で合成することができ、例えば、上記ポリアミド存在下でのポリエステル構成成分である上記ジカルボン酸成分と上記ジオール成分の重合反応等によって行うことができる。上記重合反応は、通常、第一段階として、エステル化反応を進行させ、第二段階として、重縮合反応を進行させることによって実施される。

【0022】上記エステル化反応は、上記ポリアミドを上記ポリエステル構成成分に溶解させて、透明均質な溶液の状態で行うことが好ましい。不均一な状態では、反応が効率よく進行しない。上記溶解の温度は、150~230℃が好ましい。150℃未満であると、上記ポリアミドの上記ポリエステル構成成分に対する溶解が困難となり、230℃を超えると、分解反応が生じる。

【0023】上記重縮合反応は、減圧下、好ましくは10mmHg以下で、180~260℃にて行うことが好ましい。180℃未満であると、反応速度が小さく、また、重合粘度が高くなるので、効率的な重縮合反応が困難となり、260℃を超えると、分解反応、着色が起こる。

【0024】上記重合反応においては、ポリエステルの製造時に一般的に使用される触媒を使用することができる。このようなものとしては、例えば、リチウム、ナト

リウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、タングステン、錫、鉛、アンチモン、ヒ素、セリウム、ホウ素、カドミウム、マンガン、ジルコニウム等の金属；有機金属化合物、有機酸塩、金属アルコキシド、金属酸化物等が挙げられる。これらのうち、酢酸カルシウム、ジアシル第一錫、テトラアシル第二錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、ジメチル錫マレート、錫ジオクタンエート、錫テトラアセテート、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタネート、テトラプロポキシチタネート、チタン(オキシ)アセチルアセトネート、二酸化ゲルマニウム、タングステン酸、三酸化アンチモン等が好ましい。これらの触媒は単独でも、1種以上を併用してもよい。

【0025】上記重合反応においては、安定剤を使用することができる。このようなものとしては、例えば、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3,9-ビス{2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニロキシ]-1,1-ジメチルエチル}2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン等のヒンダードフェノール系酸化防止剤；トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、2-tert-ブチル- α -(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-p-クメニルビス(p-ノニルフェニル)ホスファイト、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスチリルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル-3,3'-チオジプロピオネート等の熱安定剤等が挙げられる。

【0026】本発明の第2の成分である上記重合体(B)は、分子中に少なくとも2つの官能基を有する。これらの官能基は、カルボキシル基、アミノ基、及び、水酸基からなる群より選択されるものであって、それぞれ、同じ種類であってもよく、異なる種類であってもよい。上記重合体(B)は、本発明のポリエステルアミド樹脂組成物のソフトセグメントを構成する。上記重合体(B)としては特に限定されず、例えば、ポリエーテルポリオール；主鎖がポリカプロラクトン、ポリカーボネート等であるポリエーテルポリオール等が挙げられる。

【0027】上記重合体(B)は、ガラス転移温度が、-150~0℃である。-150℃未満であると、重合体が特殊なものとなり実用的でなくなり、0℃を超えると、室温以下の温度での柔軟性が低下するので、上記範囲に限定される。好ましくは、-20℃以下である。上記重合体(B)の極限粘度は、ウペローデ粘度管、オルトクロロフェノール溶液中、30℃において、0.1~0.5dL/gである。0.1dL/g未満であると、

鎖延長反応を行う際に分子量増大のためにジイソシアネートの添加量を増加させなければならず、その結果柔軟性が低下し、0.5 dL/gを超えると、鎖延長反応が起こりにくくなるので、上記範囲に限定される。好ましくは0.15～0.4 dL/gである。上記ポリエステルアミド(A)と重合体(B)との重量比については特に限定されないが、樹脂組成物中のポリアミド含量が3～30重量%となるように配合することが好ましい。

【0028】本発明の第3の成分である上記ジイソシアネート(C)としては、同一分子内に2個のイソシアネート基を有する化合物であれば特に限定されず、生成したポリエステルアミド樹脂組成物の流動性を保つ範囲で、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリイソシアネート等の3個以上のイソシアネート基を有する化合物を用いることもできる。

【0029】上記ジイソシアネート(C)としては特に限定されず、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；1,2-エチレンジイソシアネート、1,3-プロピレンジイソシアネート、1,4-ブタンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、水素添加した4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート等が挙げられる。

【0030】上記ジイソシアネート(C)の配合量は、上記ポリエステルアミド(A)及び上記重合体(B)の合計100重量部に対して1～30重量部である。1重量部未満であると、高分子量のポリエステルアミド樹脂組成物を得ることが困難であり、強度が充分なポリエステルアミド樹脂組成物を得ることができず、30重量部を超えると、過剰のイソシアネート基が分子間の架橋反応を起こし、生成するポリエステルアミド樹脂組成物の流動性が劣ったものとなるので、上記範囲に限定される。好ましくは2～15重量部である。

【0031】上記ジイソシアネート(C)の配合量は、更に、上記ポリエステルアミド(A)と上記重合体(B)とを合わせたモル量をMとした場合、0.9～1.2Mが好ましい。0.9M未満であると、高分子量のポリエステルアミド樹脂組成物を得ることが困難であり、強度が充分なポリエステルアミド樹脂組成物を得ることができず、1.2Mを超えると、過剰のイソシアネート基が分子間の架橋反応を起こし、生成するポリエステルアミド樹脂組成物の流動性が劣るので好ましくない。より好ましくは、0.95～1.1Mである。上記モル量(M)は、カルボキシル基、アミノ基、水酸基を滴定することにより決定することができる。

【0032】本発明のポリエステルアミド樹脂組成物中

のポリアミド含有量は3～30重量%である。3重量%未満であると、ポリエステルアミド樹脂組成物から得られる成形体の機械的強度が不足し、30重量%を超えると、ハードセグメントであるポリアミドの含有量が増大するため硬くなり、良好なゴム弾性を得ることができないので、上記範囲に限定される。好ましくは5～18重量%である。

【0033】上記ポリエステルアミド樹脂組成物は、上記ポリエステルアミド(A)の両末端の水酸基、上記重合体(B)の分子中に含有される官能基、及び、ジイソシアネート(C)のイソシアネート基を鎖延長反応させることにより得ることができる。上記鎖延長反応は、上記ポリエステルアミド(A)及び上記重合体(B)に上記ジイソシアネート(C)を添加、混合して反応させることにより実施される。上記ジイソシアネート(C)の添加、混合は、ニーダー等の混練機、押出機等を用いて行うことができる。この場合において、混練温度は60～240℃が好ましい。60℃未満であると、反応性が低いので高分子量のポリエステルアミド樹脂組成物を得ることが困難であり、強度が充分なポリエステルアミド樹脂組成物を得ることができず、240℃を超えると、上記ポリエステルアミド樹脂組成物及び上記ジイソシアネート(C)が分解し、強度が充分なポリエステルアミド樹脂組成物を得ることができない。より好ましくは100～200℃である。

【0034】上記混合時に、上記ポリエステルアミド(A)を重合する際に用いた上記触媒及び上記安定剤を用いることができる。

【0035】本発明のポリエステルアミド樹脂組成物には、製造時に又は製造後に実用性を損なわない範囲で、無機繊維、有機繊維、無機充填剤、難燃剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、無機物、高級脂肪酸塩等の添加剤を添加してもよい。上記無機繊維としては特に限定されず、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維、炭化けい素繊維、アルミナ繊維、アモルファス繊維、シリコン・チタン・炭素系繊維等が挙げられる。上記有機繊維としては特に限定されず、例えば、アラミド繊維等が挙げられる。上記無機充填剤としては特に限定されず、例えば、炭酸カルシウム、酸化チタン、マイカ、タルク等が挙げられる。

【0036】上記難燃剤としては特に限定されず、例えば、ヘキサブROMシクロデカン、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェート、ペンタブROMフェニルアリルエーテル等が挙げられる。上記紫外線吸収剤としては特に限定されず、例えば、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2,4,5-トリヒドロキシベンチロフェノン等が挙げられる。上記帯電防止剤としては特に限定されず、例えば、N,N-ビス(ヒドロキシエ

チル)アルキルアミン、アルキルアリルスルホネート、アルキルスルファネート等が挙げられる。上記無機物としては特に限定されず、例えば、硫酸バリウム、アルミナ、酸化珪素等が挙げられる。上記高級脂肪酸塩としては特に限定されず、例えば、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸バリウム、パルミチン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0037】本発明のポリエステルアミド樹脂組成物は、その他の熱可塑性樹脂、ゴム成分等と混合して、その性質を改質して使用することができる。上記熱可塑性樹脂としては特に限定されず、例えば、ポリオレフィン、変性ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエステル等が挙げられる。上記ゴム成分としては特に限定されず、例えば、天然ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ポリイソブレン、アクリルニトリル-ブタジエン共重合体、エチレンプロピレン共重合体(EPM、EPDM)、ポリクロロプレン、ブチルゴム、アクリルゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、塩ビ系熱可塑性エラストマー、エステル系熱可塑性エラストマー、アミド系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

【0038】本発明のポリエステルアミド樹脂組成物は、プレス成形、押出成形、射出成形、ブロー成形等の通常用いられる成形法により成形体とすることができる。この場合において、成形温度は、ポリエステルアミド樹脂組成物の融点、成形方法等によって異なるが、一般には130~280℃が好ましい。130℃未満であると、得られるポリエステルアミド樹脂組成物の流動性が低くなるため、均一な成形体を得られず、280℃を超えると、ポリエステルアミド樹脂組成物が分解し、強度が十分な成形体を得ることができない。

【0039】本発明のポリエステルアミド樹脂組成物は、例えば、自動車部品、電気及び電子部品、工業部品、スポーツ用品、メディカル用品等の分野に好適に適用することができる。上記自動車部品としては、例えば、等速ジョイントブーツ、ラックアンドピニオンブーツ等のブーツ類；ボールジョイントシール；安全ベルト部品；バンパーフェイス；エンブレム；モール等が挙げられる。

【0040】上記電気及び電子部品としては、例えば、電線被覆材、ギア類、ラバースイッチ、メンブレンスイッチ、タクトスイッチ、Oリング等が挙げられる。上記工業部品としては、例えば、油圧ホース、コイルチューブ、シール材、パッキン、Vベルト、ロール、防振制振材料、ショックアブソーバー、カップリング、ダイヤフラム等が挙げられる。上記スポーツ用品としては、例えば、靴底、球技用ボール等が挙げられる。上記メディカル用品としては、例えば、メディカルチューブ、輸液

パック、カテーテル等が挙げられる。上記用途の他、弾性繊維、弾性シート、複合シート、ホットメルト接着剤、他の樹脂とのアロイ用素材等としても好適に用いることができる。

【0041】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0042】実施例1

アジピン酸190重量部、1,4-ブタンジオール141重量部、ネオペンチルグリコール162重量部(仕込み時のアジピン酸成分/ジオール成分=1/2.4(モル比))、東洋紡績社製6-ナイロン(T850、98%硫酸中、20℃での還元粘度3.5dL/g)30重量部、触媒としてテトラブチルチタネート0.5重量部、安定剤として1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン0.4重量部、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト0.4重量部を加え、反応系を窒素下、200℃に昇温した。10分後にはナイロンが溶解し、透明な溶液となった。この温度で更に1時間保ち、エステル化反応を行った。エステル化反応の進行は留出する水分量を計量することにより確認した。エステル化反応進行後、20分間で240℃まで昇温し、減圧操作を行った。重合系は10分間で1mmHg以下の減圧度に達した。この状態で30分間重合反応を行った結果、透明の樹脂299重量部を得た。得られた樹脂の極限粘度は、 $[\eta]=0.22\text{ dL/g}$ (オルトクロロフェノール溶液中、30℃)であった。このものをポリエステルアミド(I)とした。

【0043】上記ポリエステルアミド(I)50重量部、ポリエーテルポリオールとしてPolyTHF Polyether polyol 2000(BASF CORP.社製)50重量部、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート11重量部をブラベンダープラストグラフ押出機を用いて180℃で10分間混合し、押し出してポリエステルアミド樹脂組成物を得た。得られたポリエステルアミド樹脂組成物について、ポリアミド含有量、極限粘度 $[\eta]$ 、表面硬度、融点、引張破断強度、引張破断伸びを下記評価方法により調べた。結果を表1に示した。

【0044】評価方法

1. ポリアミド含有量
生成ポリエステルアミド樹脂組成物の重量に対する仕込み時のポリアミドの重量から算出した。

2. 極限粘度 $[\eta]$
ウベローデ粘度管を用い、o-クロロフェノール溶媒溶液中、30℃で測定した。

3. 表面硬度
ASTM D2240に準拠し、Dタイプデュロメータ

11

ー又はAタイプデュロメーターにて表面硬度を測定した。

4. 融点

示差走査熱量計(DSC)を用い、昇温速度10℃/分で測定を行った。

5. 引張破断強度及び引張破断伸び

JIS K 6301に準拠し、得られたポリエステルアミド樹脂組成物を3号ダンベルに成形し、室温にて測定した。

【0045】実施例2

アジピン酸190重量部、エチレングリコール81重量部、プロピレングリコール99重量部(仕込み時のアジピン酸成分/ジオール成分=1/2.0(モル比))、東洋紡績社製6-ナイロン(T850、98%硫酸中、20℃での還元粘度3.5dL/g)280重量部、触媒としてテトラブチルチタネート0.5重量部、安定剤として1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン0.4重量部、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト0.4重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして合成反応を行い、透明の樹脂560重量部を得た。得られた樹脂の極限粘度は、 $[\eta]=0.37\text{dL/g}$ (オルトクロロフェノール溶液中、30℃)であった。このものをポリエステルアミド(II)とした。

【0046】上記ポリエステルアミド(II)50重量部、ポリエーテルポリオールとしてPolyTHF Polyether polyol 1000(BASF CORP.社製)50重量部、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート12重量部をブラベンダープラストグラフ押出機を用いて190℃で10分間混合し、押し出してポリエステルアミド樹脂組成物を得、評価した。結果を表1に示した。

【0047】実施例3

アジピン酸190重量部、エチレングリコール141重量部、ネオペンチルグリコール162重量部(仕込み時のアジピン酸成分/ジオール成分=1/2.4(モル比))、東洋紡績社製6-ナイロン(T850、98%硫酸中、20℃での還元粘度3.5dL/g)179重量部、触媒としてテトラブチルチタネート0.5重量部、安定剤として1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン0.4重量部、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト0.4重量部を用いたこと以外は、成分(I)と同様にして合成反応を行い、透明の粘稠な生成物448重量部を得た。得られた生成物の極限粘度は、 $[\eta]=0.24\text{dL/g}$ (オルトクロロフェノール溶液中、30℃)であった。このものをポリエステルアミド(III)とした。

【0048】上記ポリエステルアミド(III)25重

12

量部、ポリエーテルポリオールとしてベスポール611(東亜合成社製)75重量部、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート11重量部をブラベンダープラストグラフ押出機を用いて190℃で10分間混合し、押し出してポリエステルアミド樹脂組成物を得、評価した。結果を表1に示した。

【0049】比較例1

上記ポリエステルアミド(I)5重量部、ポリエーテルポリオールとしてPolyTHF Polyether polyol 2000(BASF CORP.社製)95重量部としたこと以外は、実施例1と同様にしてポリエステルアミド樹脂組成物を得、評価した。結果を表1に示した。

【0050】比較例2

上記ポリエステルアミド(II)80重量部、ポリエーテルポリオールとしてPolyTHF Polyether polyol 1000(BASF CORP.社製)20重量部としたこと以外は、実施例2と同様にしてポリエステルアミド樹脂組成物を得、評価した。結果を表1に示した。

【0051】比較例3

アジピン酸190重量部、エチレングリコール141重量部、ネオペンチルグリコール162重量部(仕込み時のアジピン酸成分/ジオール成分=1/2.4(モル比))、東洋紡績社製6-ナイロン(T850、98%硫酸中、20℃での還元粘度3.5dL/g)179重量部、触媒としてテトラブチルチタネート1.0重量部、安定剤として1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン0.4重量部、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト0.4重量部を加え、反応系を窒素下、200℃に昇温した。この温度で更に1.5時間保ち、エステル化反応を行った。エステル化反応の進行は留出する水分量を計量することにより確認した。エステル化反応進行後、20分間で240℃まで昇温し、減圧操作を行った。重合系は10分間で1mmHg以下の減圧度に達した。この状態で1時間重縮合反応を行った結果、透明の粘稠な生成物448重量部を得た。得られた生成物の極限粘度は、 $[\eta]=0.79\text{dL/g}$ (オルトクロロフェノール溶液中、30℃)であった。このものをポリエステルアミド(IV)とした。

【0052】上記ポリエステルアミド(IV)25重量部、ポリエーテルポリオールとしてベスポール611(東亜合成社製)75重量部、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート11重量部をブラベンダープラストグラフ押出機を用いて190℃で10分間混合したが、分子量の増加が見られず、不均一な組成物しか得られなかった。

【0053】

10

20

30

40

50

【表1】

		実 施 例			比 較 例		
		1	2	3	1	2	3
ポリエステルアミド種 ポリアミド含有量(重量%) [η](dL/g)		I 10 0.22	II 50 0.37	III 40 0.24	I 10 0.22	II 50 0.37	IV 40 0.79
配 合 量	ポリエステルアミド(重量部)	50	50	25	5	80	25
	ポリエーテルポリオール(重量部)	50	50	75	95	20	75
	ジイソシアネート(重量部)	11	12	12	11	12	12
物 性	ポリアミド含有量(重量%)	5	25	10	0.5	40	10
	[η](dL/g)	1.15	1.31	1.25	0.97	1.22	0.60
	表面硬度	A50	A67	A56	A49	A81	サンプル 作成不可
	融点(°C)	194	186	190	融点が見 られない	190	
	引張破断強度(kgf/cm ²)	266	322	301	162	434	
	引張破断伸び(%)	3038	2877	2949	603	2006	

【0054】

【発明の効果】本発明のポリエステルアミド樹脂組成物は、分子鎖中に特定の官能基を有する柔軟な重合体を構成成分として用いるので、ブロック性を低下させること*

*なく、高分子量化させることができ、耐熱性、成形加工性に優れるとともに、特に柔軟性、機械的特性に優れた成形体を得ることができる。